

гексагональной плотной упаковки со структурой подобной брукиту и $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ α -фазы моноклинной структуры имели удельную площадь поверхности образцов 167,68 и 12,17 м²/г соответственно.

Термообработку образцов проводили в микроволновой муфельной печи на частоте 2450 МГц и мощности 700 Вт при температурах 200-1000°C, со скоростью разогрева до 500°C 20°C/мин, до 700°C 10°C/мин и до 1000°C 5°C/мин с выдержкой 15-30 минут в конечной точке. Во время термолиза наблюдали спекание пластинчатых частиц гидроксида кобальта и разрушение образованных нитей образца дигидрата оксалата кобальта с формированием частиц округлой формы в окислительной среде оксида кобальта (рис. 1), и в восстановительной среде α -фазы металлического кобальта. Удельная площадь поверхности исходных образцов гидроксида кобальта во время термолиза снижается до 50-60 м²/г, дигидрата оксалата кобальта увеличивается до 40-50 м²/г.

В результате эксперимента было установлено, что оксид кобальта и α -фаза металлического кобальта формируются в кубической модификации (Fd-3m, $a = 8.082 \text{ \AA}$; $a = 3.541 \text{ \AA}$, соответственно) и размер частиц полученных порошков варьировался в диапазоне 50-200 нм.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОВВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕДИ ИЗ АЦЕТАТНЫХ РАСТВОРОВ

Рябова О.В., Останина Т.Н., Урицкая А.А.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Максимальным коэффициентом поглощения электромагнитных излучений характеризуются экранирующие покрытия, состоящие из чередующихся слоев магнитных (никель, кобальт) и немагнитных (медь) металлов. Перспективным способом получения слоистых покрытий является метод «одной ванны», который предполагает осаждение металлов в импульсном режиме из электролита, содержащего ионы обоих металлов. Для уменьшения вероятности процесса цементации медь должна находиться в электролите в форме анионных комплексов, а никель – в форме свободных ионов.

Целью работы являлось исследование процесса восстановления меди из ацетатных растворов с различным значением pH.

В системе $\text{CuAc}_2 - \text{HAc}$ возможно образование 4 форм комплексов: $\text{Cu}(\text{Ac})^+$, $\text{Cu}(\text{Ac})_2$, $\text{Cu}(\text{Ac})_3^-$, $\text{Cu}(\text{Ac})_4^{2-}$. Расчет состава ацетатных комплексов меди по методике Батлера показал, что в зависимости от pH меняется распределение по формам комплексов меди (таблица) в растворе, содержащем 0,03 моль/л CuAc_2 и 1,66 моль/л HAc.

Таблица 1.

Влияние pH на состав комплексов ионов меди и параметры
электродного процесса

Параметр	Значение pH раствора 0,03 моль/л CuAc_2 и 1,66 моль/л HAc			
	2,5	4,0	4,7	5,5
Преобладающие формы комплексов меди	Cu^{2+} , CuAc^+	$\text{Cu}(\text{Ac})_2$ $\text{Cu}(\text{Ac})_3^-$	$\text{Cu}(\text{Ac})_3^-$, $\text{Cu}(\text{Ac})_4^{2-}$	$\text{Cu}(\text{Ac})_3^-$, $\text{Cu}(\text{Ac})_4^{2-}$
Предельная плотность тока, А/м^2	63,0	28,5	30,0	25,0
Ток обмена, А/м^2	0,16	$0,25 \cdot 10^{-2}$	$0,35 \cdot 10^{-5}$	0,022
Коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$	$4,26 \cdot 10^{-9}$	$9,73 \cdot 10^{-10}$	$2,12 \cdot 10^{-9}$	$3,27 \cdot 10^{-9}$

Поляризационные исследования проводили на потенциостате Solartron 1280С в трехэлектродной ячейке. Установлено, что предельный диффузионный ток в растворах уменьшается с ростом величины pH, причем в растворе с pH = 2,5 он более чем в 2 раза превышает предельный ток в остальных растворах. С изменением pH раствора меняется распределение по формам комплексов меди в растворе, вследствие чего восстановление меди происходит из разных ионов. Возможной причиной изменения предельного тока может быть различие коэффициентов диффузии разряжающихся ионов в растворах с разной величиной pH. С помощью метода хронопотенциометрии было установлено, что в растворе с pH=2,5 коэффициент диффузии разряжающихся ионов максимальный.

На основе анализа экспериментальных поляризационных кривых были определены кинетически параметры процесса восстановления ионов меди. Как видно из таблицы, минимальный ток обмена наблюдался в растворе с pH=4,7, где, в соответствии с расчетом, преобладают прочные комплексы меди с координационными числами 3 и 4. Тогда как в растворе с pH 2,5, в котором велика доля свободных ионов меди, ток обмена существенно выше.

Таким образом, pH ацетатных растворов оказывает влияние, как на состав разряжающихся ионов, так и на скорость электродного процесса.